

HYDROMETALURGICKÁ METÓDA SPRACOVANIA VRCHNÝCH STEROV VZNIKAJÚCICH PRI MOKROM ŽIAROVOM ZINKOVANÍ

PIROŠKOVÁ JANA - SMINČÁKOVÁ EMÍLIA - TRPČEVSKÁ JARMILA - LAUBERTOVÁ MARTINA

HYDROMETALLURGICAL METHOD OF PROCESSING THE TOP DROSS GENERATED DURING WET HOT-DIP GALVANIZING

ABSTRAKT

Špecifickým odpadom, ktorý vzniká na povrchu roztaveného zinku v oddelenej časti vane pri mokrom kusovom žiarovom zinkovaní je salmiakový ster. Pre experimenty boli poskytnuté vzorky salmiakového steru Slovenskou a Českou spoločnosťou. Cieľom experimentov bolo zistiť vplyv lúhovacieho média na výťažnosť zinku do roztoku. Laboratórne experimenty boli realizované pri teplote 20°C, dobe lúhovania 60 minút a pomer tuhej a kvapalnej fázy bol $s:l=1:20$. Lúhovacím médiom bola destilovaná voda a rôzne koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej (0.25, 0.5 and 2M). Optimálne podmienky lúhovania Zn pre vzorku A sú: 0.25M HCl, 20°C, $s:l=1:20$, doba lúhovania 5 minút a pre vzorku B: 2M HCl, 20°C, $s:l=1:20$ a doba lúhovania 60 minút.

KLúčové slová: zinok, lúhovanie, výťažnosť

ABSTRACT

Flux skimming as the specific waste forms on the surface of molten zinc in a separate section of kettle during the wet batch hot-dip galvanizing. For experimental purposes, flux skimming samples was supplied from Slovak and Czech company.

Aim of the experiments was to determine the influence of the leaching medium for recovery of zinc in solution. Laboratory experiments were conducted at a constant temperature of 20°C, leaching time of 60 min. and constant ratio $s:l=1:20$. As leaching medium was used distilled water and various solution concentration of HCl (0.25, 0.5 and 2M). Optimal conditions of the leaching Zn are as follows for sample A: 0.25 M HCl, 20°C, $s:l=1:20$ and leaching time of 5 minutes and for sample B: 2M HCl, 20°C, $s:l=1:20$ and leaching time of 60 minutes

Key words: zinc, leaching, recovery

ÚVOD

V oblasti povrchovej úpravy patrí k moderným trendom ochrany oceľových výrobkov technológia žiarového zinkovania. Zinkový povlak možno vytvoriť viacerými spôsobmi, pričom medzi najviac využívaný spôsob vytvárania zinkového povlaku je žiarové zinkovanie ponorom. Tento proces sa podľa technológie rozdeľuje na kontinuálne a kusové. Dôležitou operáciou je nanášanie tavidla, ktoré rozdeľuje kusové žiarové zinkovanie ponorom na suché a mokré žiarové zinkovanie. Pri mokrom kusovom žiarovom zinkovaní (MKŽZ) oceľové diely postupujú na zinkovanie ešte mokré z procesu morenia [1-3].

Hlavnou úlohou tavidla v procese MKŽZ je rozpúšťať povrchové oxidy tvoriace sa na oceli po morení a aktivovať povrch ocele pre reakciu ocele so zinkom. Tavidlo je tvorené z väčšej časti NH_4Cl , do ktorého sa pridáva malé množstvo peniaceho činidla (glycerol) [4,5]. Pri mokrom procese zinkovania sa na hladine roztaveného zinku v oddelenej časti vane nachádza napenené tavidlo. Zinkovanie oceľových dielcov sa vykonáva práve v tejto časti vane, kedy výrobky ešte mokré z procesu morenia vstupujú do roztaveného zinku cez vrstvu tavidla do druhej časti vane bez tavidla.

V procese dochádza k tvorbe odpadov s charakterom kvapalným, plynným a tuhým. Medzi odpady, ktoré obsahujú značné množstvo zinku patria tuhé odpady a to konkrétne: zinkový popol, plyný ster a zinkové úlety [2,3].

Špecifickým odpadom vznikajúcim len pri MKŽZ je salmiakový ster. Ide o opotrebované, neaktívne tavidlo vznikajúce na hladine zinkového kúpeľa v oddelenej časti vane. Chlorid amónny, ktorý tvorí tavidlo sa v priebehu zinkovania stráca odparovaním, ale aj reakciami medzi zinkom, oxidom zinku a železom [4]. Neaktívne tavidlo sa z hladiny roztaveného zinku odstraňuje v pravidelných časových intervaloch približne každé 4-8 hod. Odstraňovanie musí byť dôsledné, aby sa minimalizovalo zachytenie zinku v stere.

Zloženie salmiakového steru podľa jednotlivých autorov je uvedené v (Tab.1).

Tab. 1 Obsah prítomných fáz v salmiakovom stere podľa bibliografických odkazov

Prítomné fázy v salmiakovom stere						
Autor	Zn [%]	ZnCl_2 [%]	ZnO [%]	AlCl_3 [%]	solí	zvyšok
Kunhalmi [5] Krištofová [6]	18-22	-	30-35	-	NH_4Cl ZnCl_2 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Fe_2O_3
Sjoukes [7]	5.6	48.1	27.4	3.1	-	iné chloridy , oxidy Al, Fe, Cd

Literárny zdroj [8] uvádza, že celkový obsah zinku v salmiakovom stere je približne 40 %.

Podľa Vyhlášky MŽP SR 284/2001 Z.z., ktorou sa ustanovuje „Katalóg odpadov“ je salmiakový ster zaradený do kategórie „nebezpečný odpad“ [9].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimentálne štúdium boli použité vzorky salmiakového steru s obsahom zinku zo Slovenskej republiky (vzorka A) a Českej republiky (vzorka B). Vzorky salmiakového steru boli pred samotným procesom lúhovania upravované drvením (+1,25 mm) a mletím (-1,25 mm). Po úprave a homogenizácii nasledovala kvartácia s cieľom získania reprezentatívnej vzorky. Chemické zloženie vzoriek A a B salmiakového steru je uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2 Chemické zloženie vzoriek salmiakového steru, ktoré boli používané pri lúhovaní

Označenie vzorky	Obsah [hm.%]						
	Zn	Cl	Fe	Al	Si	Pb	Zvyšok
A	46,78	22,7	0,03	0,12	-	-	30,37
B	43,86	31,92	0,15	0,19	1,49	0,02	22,37

Vzorky steru boli podrobené RTG difrakčnej fázovej analýze Tab.3. Na získanie difrakčného záznamu bol použitý difraktometer SEIFERT XRD 3003/PTS. Difrakčný záznam bol analyzovaný programom DIFFRAC.EVA s databázou PDF2 a programom TOPAS [10].

Tab. 3 Fázové zloženie salmiakového steru

Vzorka	Kvalitatívna RTG difrakčná analýza	Kvantitatívna RTG difrakčná analýza
Vzorka A	Zn(OH)Cl	96.43hm.%
	NH ₄ Cl	3.57hm.%
Vzorka B	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O	70.83hm.%
	ZnCl ₂ (NH ₃) ₂	5.15hm.%
	(NH ₄) ₂ ZnCl ₄	24.02hm.%

Fáza simonkolleit Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O vzniká po jednom dni na zinkovom povlaku a je charakterizovaná ako korózný produkt [11].

Podmienky lúhovania salmiakového steru

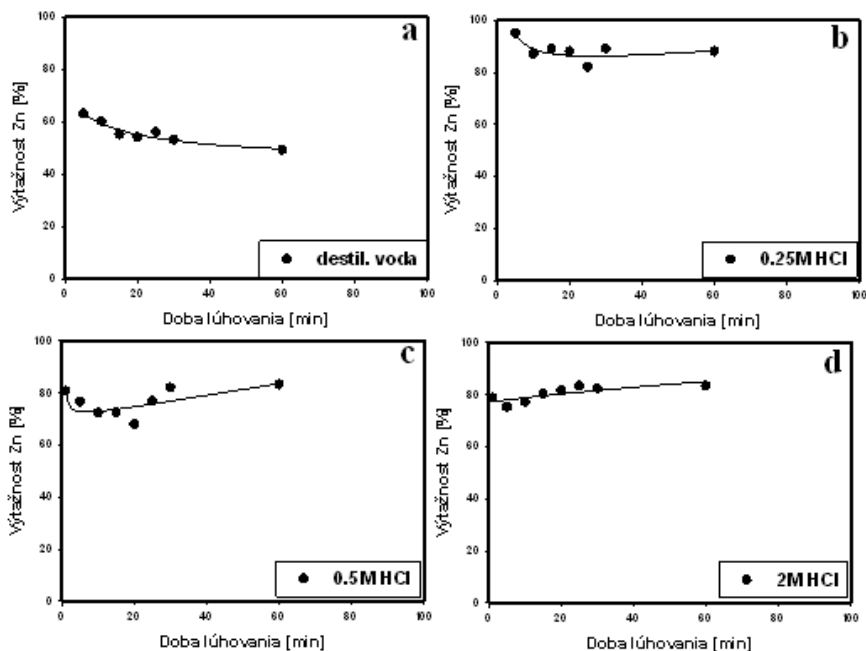
Experimenty boli uskutočnené pri konštantnej rýchlosti miešania (200 ot./min.) v sklenenom reaktore, ktorý bol ponorený vo vodnom kúpeli pri teplote 20°C. Používali sa dve lúhovacie médiá (destilovaná voda a roztoky HCl) o objeme 400 ml. Kyselina chlorovodíková mala nasledujúce koncentrácie: 0,25; 0,5 a 2M. Doba lúhovania bola 60 minút. Experimenty boli uskutočnené pri konštantnom pomere tuhej a kvapalnej fázy t.j. s:l=1:20. V časových intervaloch 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 a 60 minút boli odoberané kvapalné vzorky na analýzu o objeme 10 ml, v ktorých bol stanovený obsah zinku metódou atómovej absorpčnej spektrometrie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr.1 (b-d) sú zobrazené kinetické krivky vylúhovania zinku pri konštantnej teplote 20°C, konštantnom pomere s:l=1:20 a pri rôznych koncentráciách HCl. Obrázok 1(a) zobrazuje kinetickú krivku výťažnosti Zn pri vyššie uvedených podmienkach, ale v prostredí destilovanej vody.

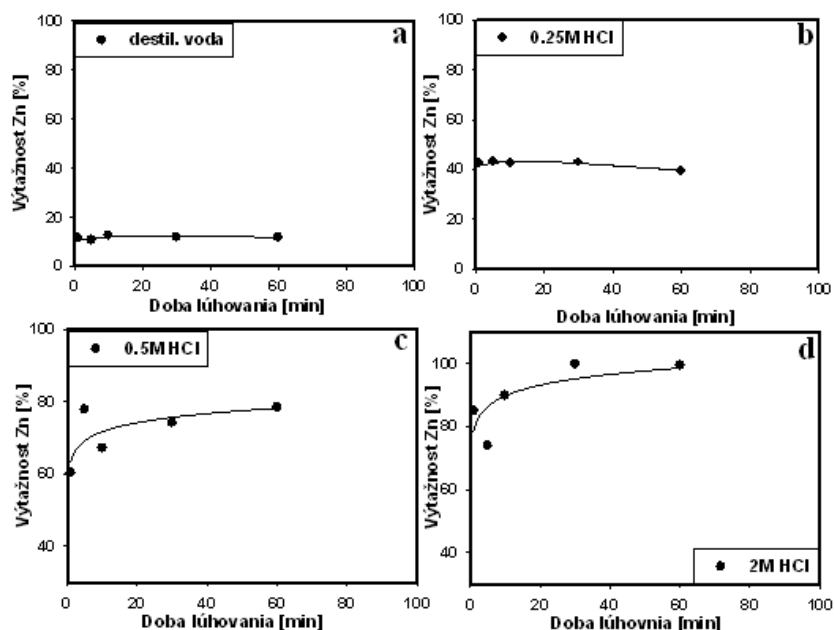
Z experimentálne zistených výsledkov lúhovania salmiakového steru v destilovanej vode pre vzorku A (viď Obr.1 a) vyplýva, že už po piatich minútach lúhovania sa do vodného roztoku vylúhovalo približne 62% Zn. S predlžujúcou sa dobou lúhovania výťažnosť zinku mierne klesala.

Z dosiahnutých výsledkov pre vzorku A (Obr.1(b-d)) možno konštatovať, že najvyššia výťažnosť Zn do roztoku bola dosiahnutá v 0.25M HCl, kde už po piatich minútach lúhovania bola dosiahnutá takmer 100% výťažnosť Zn.



Obr. 1 Závislosť výťažnosti Zn od doby lúhovania pri teplote 20°C, s:l=1:20 v prostredí destilovanej vody a HCl (vzorka A)

Obr.2 (b-d) zobrazuje kinetické krivky vylúhovania zinku vzorky B pri konštantnej teplote 20°C, konštantnom pomere s:l=1:20 a pri rôznych koncentráciách HCl. Na obrázku 2(a) je uvedená kinetická krivka výtlačnosti Zn pri konštantných podmienkach, ak lúhovacím médiom je destilovaná voda.



Obr. 2 Závislosť výťažnosť Zn od doby lúhovania pri teplote 20°C, s:l=1:20 v prostredí destilovanej vody a HCl (vzorka B)

Obr.2(a) zobrazuje kinetické krivky výtlačnosti Zn zo salmiakového steru (vzorka B) v prostredí destilovanej vody. Výťažnosť zinku v danom prostredí bola počas celej doby lúhovania približne 15%. Táto výťažnosť je v porovnaní so vzorkou A (viď Obr.1 a) nižšia, čo je pravdepodobne spôsobené tým, že zinok je vo vzorkách prítomný v rôznych fázach (viď vyššie RTG). Vzorka B obsahuje zinok vo forme simonkolleitu ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) a táto fáza je vo vodnom prostredí stabilná, čo potvrdzuje aj kinetická krivka výtlačnosti zinku.



Najvyššia výťažnosť Zn (vzorka B) do roztoku (Obr.2(b-d)) bola dosiahnutá v prostredí 2M HCl. S predlžujúcou sa dobou lúhovania, výťažnosť zinku do roztoku stúpala a po 60 minútach bola dosiahnutá takmer 100% výťažnosť Zn.

ZÁVER

Predložená práca sa zaoberala hydrometalurgickým spracovaním salmiakového steru v laboratórnych podmienkach. Cieľom štúdie bolo zistiť vplyv lúhovacieho média a jeho koncentráciu na prevod zinku do roztoku. Výsledky zistené laboratórnymi lúhovacími testami možno zhrnúť nasledovne:

- optimálne podmienky pre vzorku A sú: 0,25 M HCl, 20°C, s:l=1:20 a doba lúhovania 5 minút
- optimálne podmienky pre vzorku B: 2M HCl, 20°C, K:P=1:20 a doba lúhovania 60 minút.
- výrazne vyššie výťažnosti zinku vo všetkých časových intervaloch boli zistené pri použití roztokov HCl ako destilovanej vody.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory projektu VEGA 1/0425/14.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] KUFFA, T.: Hutníctvo neželezných kovov. VŠT Košice, 1982, s. 314-37
- [2] MASS, P., PEISSKER, P.: Handbuch Feuerverzinken. 3. vyd., Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, ISBN: 978-3-527-31858-2, s. 475
- [3] ERIKSSON, H., HIRNOVÁ, A.: Příručka žárového zinkování, Ostrava, 2009, s.9-12
- [4] WILFRED, S.: Technologie šetřící životní prostředí čelí legislativě EU v průmyslu žárového zinkování. 11.konference žárového zinkování, Nové Město na Moravě, s.48 – 54
- [5] KUNHALMI, G.: Hutníctvo druhotných neželezných kovov, Edičné stredisko VŠT Košice, 1. Vydanie, 1984, s. 136, 85-632-84
- [6] KRIŠTOFOVÁ, D.: Recyklace neželezných kovů. Ostrava, 2003, USB-Toustrava, s. 24-26, ISBN 80-248-0485-9
- [7] SJOUKES, F.: Chemical reactions in fluxes for hot dip galvanizing. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1108/eb007267>>, ISSN: 0003-5599, s. 12-14
- [8] ZACLON Incorporated. Galvanizing wet. [online]. [cit. 2010-11-08]. Dostupné na internete: <http://www.zaclon.com/pdf/zaclon_galvanizing_handbook.pdf>
- [9] Vyhláška MŽP SR 284/2001 Z.z., Katalóg odpadov. [online]. [cit. 2012-11-19]. Dostupné na internete: <<http://www.zakon.sk/>>
- [10] PIROSKOVÁ, Jana a kol.: Acid leaching of top dross generated during wet batch hot- dip galvanizing process. Metall 68, 7-8, 2014, ISSN 0026-0746
- [11] SIGGELKOW, D.: Evaluation of corrosion in crevices where materials with different surface coatings are combined, Uppsala Universitet (2012) p.53, ISSN1650-8297

ADRESY AUTOROV:

Emília SMINČÁKOVÁ, doc., Ing., PhD., Technická univerzita v Košiciach, HF Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: emilia.smincakova@tuke.sk

Jarmila TRPČEVSKÁ, doc., Ing., PhD., Technická univerzita v Košiciach, HF Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: jarmila.trpevska@tuke.sk

Jana PIROŠKOVÁ, Ing., Technická univerzita v Košiciach, HF Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: jana.piroskova@tuke.sk

Martina LAUBERTOVÁ, Ing., Technická univerzita v Košiciach, HF Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: martina.laubertova@tuke.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.